

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

M320 M321 M322 M332 M342 M343 M383 M391 M392 M393 M413 M416 M431
 M510 M521 M530 M540 M620 M782 M903 M904 P220 P861 Q254 Q261 Q620
 9210-04004-M 9210-04005-M
 13 H1 H103 H182 J0 J014 J1 J173 M280 M311 M312 M321 M323 M332 M342 M349
 M381 M383 M391 M393 M416 M431 M620 M630 M640 M650 M782 M903 M904
 M910 P220 P861 Q254 Q261 Q620 R00195-M R04870-M
 14 G030 G031 G032 G740 H6 H602 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 M280
 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M331 M332 M333 M340 M342 M353
 M391 M415 M431 M510 M520 M530 M541 M782 M903 M904 P220 P861 Q254
 Q261 Q620 9210-04006-M 00262
 15 G013 G100 H401 H441 J0 J011 J012 J131 J231 J241 M210 M211 M212 M213
 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M231 M232 M233 M262 M272 M281 M320
 M414 M431 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904 P220 P861 Q254 Q261
 Q620 9210-04007-M 00262
 16 H6 H603 H608 H681 H683 K0 L1 L145 L199 M280 M314 M321 M332 M344 M349
 M362 M391 M416 M431 M620 M782 M903 M904 P220 P861 Q254 Q261 Q620
 R04823-M 00262
 17 H3 H381 H4 H402 H482 H6 H603 H683 H8 M280 M313 M321 M332 M344 M362
 M391 M416 M431 M620 M782 M903 M904 P220 P861 Q254 Q261 Q620 R04779-M
 00262
 18 F015 F017 F163 H3 H321 H6 H603 H621 M280 M320 M413 M431 M510 M521
 M530 M540 M782 M903 M904 P220 P861 Q254 Q261 Q620 R18794-M 00262
 03624

Ring Index Numbers: 00262; 03624

Derwent Registry Numbers: 0104-S; 0195-U; 0246-U; 0247-U; 0258-U; 0291-U;
 0445-U; 0693-U; 0903-U; 1265-S; 1320-U

Specific Compound Numbers: R00258-M; R00693-M; R00291-M; R00246-M; R00247-M
 ; R00445-M; R00903-M; R06708-M; R01320-M; R00195-M; R04870-M; R04823-M;
 R04779-M; R18794-M

Generic Compound Numbers: 9210-04001-M; 9210-04002-M; 9210-04003-M;
 9210-04004-M; 9210-04005-M; 9210-04006-M; 9210-04007-M

? s pn=DE 3308303

S3 1 PN=DE 3308303

? t s3/full/1

3/19/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003781772

WPI Acc No: 1983-777999/ **198340**

XRAM Acc No: C83-094852

XRXPX Acc No: N83-174393

Antifungal agents against blue fungi and moulds on timber - contg.
 synergistic mixt. of biocidal carboxylic acid alkali salt and quat.
 ammonium salt

Patent Assignee: KYMI KYMMENE OY AB (KYMI-N)

Inventor: LINDBORG I

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3308303	A	19830929				198340 B
FR 2523404	A	19830923				198343
SE 8301444	A	19831024				198345
NO 8300895	A	19831017				198348
FI 8300374	A	19831130				198403
CA 1196452	A	19851112				198550
US 4585795	A	19860429	US 85726299	A	19850424	198620
SE 459795	B	19890807				198934
DE 3308303	C2	19940811	DE 3308303	A	19830309	199430

Priority Applications (No Type Date): FI 83374 A 19830203; FI 82968 A 19820319

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3308303	A	.14		
DE 3308303	C2	7	B27K-003/50	

Abstract (Basic): DE 3308303 A

New agents for protecting timber (esp. sawn timber) against attack by blue fungi and moulds contain a synergistic mixture of (A) an alkali metal salt of any biocidally active organic C-, H-and O-contg. carboxylic acid and (B) one or more mono (8-18C alkyl) trimethyl-ammonium chlorides, di(8-18C alkyl) dimethyl ammonium chlorides, (8-18C alkyl)aryl-dimethyl ammonium chlorides or (8-18C alkyl) pyridinium chlorides.

Pref. carboxylic acid alkali salts are those of 6-12C aliphatic carboxylic acids, esp. 2-ethylhexanoic acid, and acetosalicylic acid, benzoic acid or sorbic acid. Pref. quaternary ammonium salts are dodecylbenzyl ammonium chloride, tetradecylbenzyl dimethyl-ammonium chloride, dodecytrimethyl ammonium chloride and didecyldimethyl ammonium chloride. The agents pref. contain 15-67 (esp. 33-67) wt.% quaternary ammonium salt (based on the total amount of active substance).

The components act synergistically, particularly at pH 5.0 or below. The agents do not cause discolouration of or other damage to the timber.

Abstract (Equivalent): US 4585795 A

A water-soluble compsn. for protecting timber, esp. sawn timber, against fungi causing sap-stain and mildew, comprises a synergistic mixt. of (A) an alkali metal salt of 2-ethyl hexanoic acid, isononanoic acid, isoctanoic acid, heptanoic acid, capric acid, or caprylic acid, and (B) trimethylcocoammonium chloride. Wt. ratio of (A):(B) is 33:67 to 67:33. Pref. (A) is sodium isononanoate or sodium 2-ethylhexanoate.

ADVANTAGE - Compsns. are harmless to workers and the environment (in contrast to previously used penta- and tetra-chlorophenols). (7pp)

Title Terms: ANTIFUNGAL; AGENT; BLUE; FUNGUS; MOULD; TIMBER; CONTAIN; SYNERGISTIC; MIXTURE; BIOCIDE; CARBOXYLIC; ACID; ALKALI; SALT; QUATERNARY ; AMMONIUM; SALT

Derwent Class: C01; E19; F09; P63

International Patent Class (Main): B27K-003/50

International Patent Class (Additional): A01N-033/12; A01N-037/00;

A01N-043/40

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): C07-D04; C10-A22; C10-C03; C10-C04C; C10-C04E; C12-A02; C12-C09; E07-D04; E10-A22; E10-C03; E10-C04C; E10-C04D; E10-C04E ; F05-B01

Chemical Fragment Codes (M2):

01 G010 G100 J0 J011 J1 J131 M280 M320 M414 M431 M510 M520 M531 M540
M630 M782 M903 M910 P002 P241 P862 P863 Q324
02 H7 H724 J0 J011 J1 J171 M210 M215 M231 M262 M281 M320 M416 M431 M630
M782 M903 M910 P002 P241 P862 P863 Q324
03 F011 F431 G001 G010 G040 G100 H141 H181 K0 L7 L721 L722 M210 M211
M220 M222 M223 M224 M225 M231 M232 M233 M273 M281 M283 M311 M320
M321 M342 M373 M391 M413 M414 M416 M431 M510 M520 M521 M530 M531
M540 M620 M782 M903 P002 P241 P862 P863 Q324
04 J0 J011 J1 J171 M210 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M231
M232 M233 M262 M281 M416 M431 M620 M630 M782 M903 P002 P241 P862
P863 Q324
05 G011 G100 J0 J012 J1 J131 J2 J241 M210 M211 M262 M281 M320 M414 M431
M510 M520 M531 M540 M630 M782 M903 M910 P002 P241 P862 P863 Q324

Chemical Fragment Codes (M3):



⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3308303 A1

⑬ Int. Cl. 3:
B27K 3/50
A 01 N 37/00
A 01 N 33/12
A 01 N 43/40

⑭ Aktenzeichen: P 33 08 303.7
⑮ Anmeldetag: 9. 3. 83
⑯ Offenlegungstag: 29. 9. 83

⑰ Unionspriorität: ⑲ ⑳ ㉑
19.03.82 FI 820968 03.02.83 FI 830374

㉒ Erfinder:
Linderborg, Irma, 45700 Kuusankoski, FI

㉓ Anmelder:

Kymi Kymmena Oy, 45700 Kuusankoski, FI

㉔ Vertreter:

Stracke, A., Dipl.-Ing.; Loesenbeck, K., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 4800 Bielefeld

㉕ Bekämpfungsmittel-Mischung für Nutzholzschutzzwecke

Die Erfindung betrifft eine Bekämpfungsmittel-Mischung zum Schutz von Nutzholz gegen Bläuepilz- und Schimmel pilzbefall und enthält als synergistische Mischung Alkalimetallsalz irgendeiner biocida Wirkung aufweisenden organischen Säure sowie ein oder mehrere quaternäre, zur Gruppe der Monoalkyltrimethyl-, Dialkyltrimethyl- und Alkyldimethylammoniumchloride sowie der Alkylpyridiniumchloride gehörende Amminiumsalze, in deren Moleköl die Alkylgruppen 8-18 C-Atome enthalten. (33 08 303)

09.03.83
3

3308303

Patentanwälte
Dr. Loesenbeck (1980)
Dipl.-Ing. Strohke
Dipl.-Ing. Loesenbeck
Jöllenbecker Str. 164, 4630 Düsseldorf 1

15/3

KYMI KYMMENE OY, SF-45700 Kuusankoski, Finnland

Bekämpfungsmittel-Mischung für Nutzholzschatzzwecke

Bekämpfungsmittel-Mischung für Nutzholzschutzzwecke

Diese Erfindung betrifft eine Bekämpfungsmittel-Mischung zum kurzzeitigen Schutz von Nutzholz gegen Befall durch Bläuepilze und Schimmelpilze.

Die nutzholzschädigenden Pilze werden in drei Gruppen unterteilt:

1. Bläuepilze
2. Schimmelpilze
3. Fäulepilze

Die Bläuepilze verursachen, wenn sie Nutzholz befallen, schädliche dunkle Flecken an diesem. Sie bewirken zwar weder Fäulnis noch Schwächung des Holzes, können aber, wenn sie Nutzholz befallen, später dann das Wachstum der eigentlichen holzzerstörenden Pilze (Basidiomyceten) fördern. Das gleiche gilt für die Schimmel-pilze, deren farbige Sporen das Holz in seinem Aussehen verderben können. Das Holz lässt sich auf verhältnismässig einfache Weise gegen Bläuepilz- und Schimmelpilzbefall schützen: durch Tauchen ins Wasser bzw. Spritzen oder Streichen mit einem entsprechenden Holzschutzmittel, während beim Schutz gegen Fäulniserreger zwecks Erreichens einer Tiefenwirkung Drucktränkung erforderlich ist.

Die bisher am meisten eingesetzten Bläuepilz-Bekämpfungsmittel enthalten als Wirkstoff Penta- und Tetrachlorphenole oder deren Natriumsalze. Der Einsatz dieser Stoffe ist jedoch nicht mehr erwünscht, bedingt durch deren vermutete schädigende Wirkung auf den Menschen und die Umwelt. Es ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, ein wirksames und für den Menschen und die Umwelt ungefährliches Bekämpfungsmittel zu entwickeln. Ein wirklich brauchbares Bekämpfungsmittel müsste auch voll wasserlöslich sein, da die Stabilität von Emulsionen und Suspensionen begrenzt ist und es bei der Behandlung des Nutzholzes zu einer Entmischung, d.h. zu einer Phasentrennung kommen kann. Das Mittel darf auch keine Verfärbung des Holzes bewirken und dessen Weiterbehandlung bzw. -verarbeitung in keiner Weise erschweren. Weiter muss das Mittel

so fest an der Holzoberfläche haften, dass es z.B. durch Regeneinwirkung nicht abgewaschen wird.

Dieser Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein solches gut funktionierendes, unschädliches Bekämpfungsmittel-Gemisch zum Schutz von Nutzholz zu schaffen; die Hauptmerkmale der Erfindung gehen aus Patentanspruch 1 hervor.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit den Einsatz synergistischer Mischungen aus quaternären Ammoniumsalzen und Natriumsalzen fungistatischer, C-, H- und O-Atome enthaltender organischer Karboxylsäuren, insbesondere Natriumsalzen aliphatischer, auch verzweigter Fettsäuren, wobei eine bessere Wirkung als bei Einzeleinsatz der vorgenannten Stoffe erzielt wird. Als quaternäre Ammoniumsalze kommen besonders die zu den Gruppen der Monoalkyltrimethyl-, Dialkyldimethyl- und Alkylaryldimethylammoniumsalze gehörenden Salze, aber auch die Salze des quaternisierten Pyridins sind geeignet. Diese Verbindungen können entweder einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Die quaternären Ammoniumsalze werden seit langem als Holzschutzmittel eingesetzt (B.A. Richardson; Sapstain Control, Paperi ja puu Nr. 10, S. 613 (1972)), desgleichen die aliphatischen, geradkettigen Karboxylsäuren, deren Kohlenstoffkette 6 bis 11 C-Atome aufweist (Hager AB (Häger, B.O.) finnische Patentmeldung Nr. 752676 B 27 K). Auch die verzweigten aliphatischen Karboxylsäuren, z.B. die 2-Athylhexansäure, (KenoGard AB (Sundman, Hägglund) finnische Patentanmeldung 811283 B 27 K Prior. SE 28.4.1980 8003219-6) sind Bläuepilz-wirksam. Als Schimmelpilz-Bekämpfungsmitel wiederum verwendet man z.B. Benzoe- und Sorbinsäure oder Acetosalizylsäure. Bekannt ist allerdings, dass die Bekämpfungswirkung der vorgenannten Stoffe vom pH-Wert abhängig ist (Seymour S. Block, Desinfektion, Sterilization and Preservation, S. 914, Lea & Febiger Philadelphia, 1977 2 p). Die organischen Säuren haben erst dann bessere Wirkung, wenn der pH-Wert so weit abgesunken ist, dass die nichtdissosierte Form in genügender Menge vorhanden ist, wobei diese Säuren jedoch dann schwerer löslich sind. Die quaternären Ammoniumsalze wiederum haben bei $\text{pH} \geq 7,0$ eine bessere Wirkung. Der pH-Wert der Holzoberfläche variiert je nach Holzart im allgemeinen zwischen 3,5 und 7,0 (A. Harry Walters and John J. Elphick, Biodeterioration of Materials, S. 517,

Elsevier Publ. Co Ltd, 1968, London). Da der pH-Wert der Holzoberfläche infolge der Wirkung der Holzsäuren zu allmählichem Absinken tendiert, gestaltet es sich vorteilhaft, mit einer Mischung aus quaternärer Verbindung und Säure zu arbeiten und so einen breiteren effektiven pH-Bereich zu schaffen. Der Anfangs-pH-Wert des besagten Bekämpfungsmittels muss natürlich so hoch liegen, dass die Säure in der Lösung als Natriumsalz vorliegt und somit wasserlöslich ist. Gewünschtenfalls kann dem Holzschutzmittel irgendein Pufferstoff, z.B. Borsäure, Borax oder Soda zugesetzt werden, der den pH-Wert der Lösung während der Behandlungsphase konstant hält. Der Einsatz von Borverbindungen erhöht auch die Wirkung des Präparates, da sie ja bekanntlich toxische Wirkung auf Pilze haben; (A.H.S. Onions, D. Allsopp, H.O.W. Eggins, Smith's Introduktion to Industrial Mycology, S. 341, Edward Arnold Ltd 1931). Passend ist ein pH-Wert zwischen 7 und 10. Geht der pH-Wert später zurück, wird aus dem Bekämpfungsmittel organische Säure freigesetzt, die sich nun auf die Holzoberfläche niederschlägt, wodurch die Behandlungswirkung erhöht wird. Außerdem wird dadurch die Wetterbeständigkeit des Holzes verbessert. Zweckmässigerweise sollte die im Bekämpfungsmittel enthaltene organische Säure in dem in Frage kommenden pH-Bereich zu wenigstens 50 Prozent in dissoziierter Form vorliegen, m.a.W. ihre pKa-Konstante müsste $\geq 4-5$ sein. In der nachstehenden Tabelle sind die Dissoziationskonstanten einiger bekannter als Bekämpfungsmittel eingesetzter organischen Säuren zusammengestellt:

	pKa
Kaprinsäure	4,9 - 5,0
Kapronsäure	4,83
2-Äthylhexansäure	4,81
Sorbinsäure	4,77
Benzoesäure	4,19
Acetosalizylsäure	3,27

Man hat nun überraschend festgestellt, dass die untersuchten quaternären Ammoniumsalze und organischen Säuren ihre Fungitoxizität gegenseitig synergetisch erhöhen. Besonders ausgeprägt ist diese Wirkung namentlich im pH-Bereich $\leq 5,0$, d.h. also im Bereich, der beim Holzschutz in Frage kommt. Diese Erscheinung dürfte auf die die Zellmembran schädigende Wirkung der quaternären Verbindungen

zurückzuführen sein, infolge deren die Säure leichter in die Zelle einzudringen vermag. Dies geht aus Laborversuchen hervor, die in den Beispielen weiter unten im Text beschrieben sind.

Eine Verfärbung des Holzes oder eine Beeinträchtigung z.B. des Anstriches durch die erfindungsgemäßen Bekämpfungsmittel konnte nicht festgestellt werden.

Die Laborversuche erfolgten 1) als Plattenkultur auf Czapek-Dox-Agar bei 23°C und 2) als Minibrett-Tests bei 23°C und 100 % Feuchte.

Die Plattenkulturen waren mit Sporen des Pilzes *Aureobasidium pullulans* beimpft worden, eines bekannten Bläuepilzes. Bei den Minibrett-Tests wurde zur Beimpfung eine Sporensuspension verwendet, die eine Sporenmischung von Bläuepilzen enthielt. Die verwendeten Bläuepilze waren: *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma entoxylina* und *Ceratocystis pilifera*.

An den Plattenkulturen wurde die Giftwirkung der zu untersuchenden Stoff festgestellt. An Hand der Minibrett-Tests wiederum wurde untersucht, ob die toxische Wirkung an der Holzoberfläche erhalten bleibt. Die Minibretter hatten die Abmessungen 10 x 50 x 300 mm³ und waren aus frisch gefällter Kiefer geschnitten worden. Die Testbretter wurden für 20 Sekunden in die zu untersuchende Lösung versenkt, gewogen und beimpft. Die Kontroll-Bretter wurden in reines Wasser getaucht. Ein Teil der Testbretter wurde einen Monate bei 23°C und 100 % Feuchte in mit Plastplane abgedeckten Behältern getrocknet; danach wurden die eingetretene Verfärbung und der Schimmelpilzbefall visuell beurteilt.

Beispiel 1

Bei den Plattenkulturen wurde eine Unterbindung des Wachstums des Pilzes *A. pullulans* z.B. bei den folgenden Konzentrationen der untersuchten Bekämpfungsmittel festgestellt (Züchtungsdauer 15 Tage):

Untersuchtes Bekämpfungsmittel	pH 2,5 ppm	pH 5,0 ppm	pH 7,0 ppm
BAC	50	10	2
DMC	15	15	4
2-Äthylhexansäure	50	>100	>1000
Kaprinsäure	50	100	>> 100
Sorbinsäure	50	100	>> 100
	25	>100	>1000

Mit einigen Mischungen dieser Bekämpfungsmittel liess sich das Pilzwachstum z.B. bei folgenden Konzentrationen verhindern:

Untersuchte Mischung	pH 2,5 ppm	pH 5,0 ppm	pH 7,0 ppm
1) BAC + Kaprinsäure	15:15	2:5	2:5
2) BAC + Sorbinsäure		2:5	2:5
3) BAC + Acetosalizylsäure	10:10	5:10	2:5
4) BAC + 2-Äthylhexansäure		5:10	2:5
5) DMC + 2-Äthylhexansäure		5:10	2:5
6) DMC + Acetosalizylsäure	5:10	5:10	2:5
7) DMC + Kaprinsäure	5:10	5:10	2:5
8) DMC + Sorbinsäure		2:5	2:5

Mit den Bekämpfungsmittel-Mischungen wurde also im allgemeinen eine bessere Wirkung erzielt als mit ihren Einzelkomponenten.

Die Kurzbezeichnungen bedeuten:

BAC = Dodezylbencyldimethylammoniumchlorid

DPC = Dodezylpyridiniumchlorid

DMC = Dodezyltrimethylammoniumchlorid (C₁₂ - 90%)

Beispiel 2

Die mit Sporensuspension der o.g. Bläuepilze an frischem Holz bei 23°C und 100 % Feuchte durchgeführten Minibrett-Tests ergaben bei einer Versuchsdauer von einem Monat folgende Resultate:

Untersuchtes Bekämpfungsmittel	Wirkstoffkonzentration bei der Tauchbehandlung %	Bewertungs-Punktzahlen Bläue	Oberflächenschimmel
BAC	1,2	2 1,5	8,5 4,5
DMC	1,2	1 1	16 7
DPC	1,2	3	16
2-Äthylhexansäure	1,2	0,5 6,5	18 7,5
Kaprinsäure	1,2	3,5	14

Untersuchtes Bekämpfungsmittel	Wirkstoffkonzentration bei der Tauchbehandlung	Bewertungs-Punktzahlen	
		Bläue	Oberflächen-schimmel
Mischung aus BAC und 2-Äthylhexansäure (1:2)	1,2	0 0	3 1,5
Mischung aus DMC und 2-Äthylhexansäure (1:2)	1,2	0 0	2,5 2,5
Mischung aus DPC und 2-Äthylhexansäure (1:2)	1,2	0	2,5 1,5
Ein handelsübliches Holzschutzmittel	1,2	3 0,5	17 8,5
0-Versuch	-	13 16	13 16

Der pH-Wert der Tränkmittellösung war auf 8,4 eingestellt worden.

Auch aus diesen Versuchsergebnissen geht die deutliche Wirkungssteigerung bezüglich der Verhinderung des Wachstums von sowohl Bläue- als auch Schimmelpilzen hervor, wenn als Bekämpfungsmittel eine Mischung aus quaternärem Ammoniumsalz und organischer Säure eingesetzt wurde. Ein Einzeleinsatz der o.g. Mischungskomponenten ist auch deshalb nicht angebracht, weil es dann zu einem zu starken Wachstum von Oberflächenschimmel kommen würde.

Die vom Minibrett aufgenommene Tränklüssigkeitsmenge betrug gewöhnlich 3 bis 4 Gramm.

Beurteilungssystem:

- 0- 5 Punkte = sehr gut
- 6-10 Punkte = mittelmässig
- 11-15 Punkte = schwach
- 16-20 Punkte = sehr schlecht

Beispiel 3

Unter Verwendung der o.g. Bläuepilz-Sporensuspension wurden Minibrett-Tests analog dem Beispiel 2 durchgeführt. Die Bekämpfungsmittel-Mischung enthielt nun wechselnde Mengen technisches Dodezylbenzyldimethylammoniumchlorid (BAC) und Na-Salz der 2-Äthylhexansäure (2-EHA-Na) und lieferte folgende Ergebnisse:

Ver- such Nr.	Anteil, % BAC* 2-EHA-Na	Konzentra- tion d. Tränkmit- tellösung %	Bewertungs-Punktzahlen			
			Bläuepilz Frisches Holz	Oberflächenschimmel Frisches Holz	Getrockneter Holz	Getrockneter Holz
1	8,2	91,8	1,5	0,5	0	8,5
2	15,6	84,4	1,6	1,5	0	2,5
3	21,0	79,0	1,4	1	0	3,5
4	28,6	71,4	1,4	0	0	0
5	35,7	64,3	1,8	0	0	0
6	45,5	54,5	1,8	0	0	0
O-Versuch	-	-	9	1,5	15	18

* Im technischen BAC sind auch geringe Mengen C₁₄-Alkylgruppen enthalten.

Bewertungssystem wie in Beispiel 2.

Zur vollständigen Unterbindung des Bläuepilz-Wachstums genügte also das Eintauchen in 1,4prozentige Lösung, deren Wirkstoff aus 28,6 % Dodezylbenzyldimethylammoniumchlorid und 71,4 % Na-Salz der 2-Äthylhexansäure bestand. Zur Bekämpfung von Oberflächenschimmel kann bedarfsfalls eine stärker konzentrierte Lösung, z.B. 1,8 %, verwendet werden, die relativ mehr Dodezylbenzyldimethylammoniumchlorid, z.B. 35 %, enthält. Natürlich kann die Konzentration der Tränkmittellösung je nach Verwendungszweck und Kostenfaktoren noch weiter erhöht werden, etwa auf 2,5 - 5,0 %. Eine 2,5prozentige Lösung, deren Wirkstoff aus 33 % technischem Dodezylbenzyldimethylammoniumchlorid und 67 % Na-Salz der 2-Äthylhexansäure besteht, dürfte für die meisten Fälle geeignet sein.

Beispiel 4

Die in Beispiel 3, Versuch 4 angegebene Bekämpfungsmittel-Zusammensetzung wurde dahingehend modifiziert, dass man einen Teil des Dodezylbenzyldimethylammoniumchlorids durch technisches Dialkyl-dimethylammoniumchlorid ersetzte, bei dem C₈-C₁₈ Alkylgruppen wie folgt an den Stickstoff gebunden sind: C₁₈ -8%, C₁₀ -9%, C₁₂ -47%, C₁₄ -18%, C₁₆ -8% und C₁₈ -10%.

Die mit Mischungen aus diesen Quaternärverbindungen und Na-Salz der 2-Äthylhexansäure durchgeführten Minibrett-Tests lieferten folgende Ergebnisse:

Ver- such Nr.	C ₈ -C ₁₈ quatern. Ammonium- chlorid in % d. Ammonium- salz-Ge- samtmens- ge	Gesamt- menge d. quatern. Ammonium- chloride (Trocken- subst.)	Na-Salz d. 2-Äthyl- hexansäure, %	Gesamt- re, %	Bewertungs-Punktzahlen Getrocknetes Holz Bläuepilz Schimmelpilz
1	50,0	28,6	71,4	1,4	0 4
2	25,0	28,6	71,4	1,4	0 3
3	22,1	60,6	39,4	1,4	0 3,5
4	25,0	67,0	33,0	2,5	0 0

Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche 1 bis 3 an denen des Versuchs 4 der Beispiel-Tabelle 3, in dem der gleiche Trockensubstanzgehalt vorlag, so stellt man eine deutliche Verbesserung der schimmelpilzhemmenden Wirkung fest. Bereits eine 1,4prozentige Lösung lieferte also in diesem Falle einen ziemlich guten Schutz gegen Schimmelpilzbefall.

Beispiel 5

Die eine Seite der Minibretter wurde in eine Bekämpfungsmittel-Lösung getaucht, die Didezyldimethylammoniumchlorid (DDC) und Na-Salz der 2-Äthylhexansäure enthielt. Die Lösung hatte eine Konzentration von 2,5 %, die Tränkzeit betrug 20 Sekunden. Man liess die Minibretter abtropfen und beimpfte sie dann mit Sporensuspension der o.g. Bläuepilze. Die Minibretter wurden drei Wochen bei 23°C und 100 % Feuchte gelagert und anschliessend beurteilt. Nachstehend die Ergebnisse:

Ver- such sung Nr.	Lö- sung Nr.	Bekämpfungsmittelgehalt, % d. Trockensubst. d. Tränk- mittellösung	Trocken- subst.- Gehalt d. Behandel- Tränkmit- telösung	Bewertungs-Punktz. Bläue Unbehant- Seite
		DDC 2-EHA-Na	%	
1	1	-	100	20 20
	2	10	90	6 16
	3	33,5	66,5	6 19
	4	66,5	33,5	7 20
	5	100	-	12 20
2	1	-	100	16 20
	2	10	90	8 20
	3	33,5	66,5	0 18
	4	66,5	33,5	1 19
	n	100	-	5 20

Die Ergebnisse zeigen, dass die beste Schutzwirkung gegen Bläupilze mit Mischungen aus 33,5 bis 66,5 % Didezyldimethylammoniumchlorid und 66,5 bis 33,5 % Na-Salz der 2-Äthylhexansäure erzielt wurden. Die Komponenten, einzeln eingesetzt, waren weniger wirksam.

Beispiel 6

Der folgende Versuch erfolgte analog Beispiel 5, jedoch erfolgte die Beimpfung nun mit einer Sporensuspension folgender Schimmelpilze:

Cladosporium sphaerospermum

Penicillium Sp.

Aspergillus amstelodami

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Bekämpfungsmittel- sung anteil in % d. Trockensubstanz d. Tränkmittel- lösung		Trockensubstan- zungsgehalt der Tränk- mittellösung	Bewertungs-Punktzahlen Schimmelpilzwachstum	
	DDC	2-EHA-Na	%	Behandelt Seite	Unbehan- delte Sei- te
1	-	100	1,5	20	20
2	10	90	"	13	20
3	33,5	66,5	"	8	19
4	66,5	33,5	"	5	20
5	100,0	-	"	11	20

Die Bekämpfungsmittel-Mischung hatte namentlich im Konzentrationsbereich 33,5 bis 66,5 % DDC und 66,5 bis 33,5 % 2-EHA-Na auch auf das Wachstum der Schimmelpilze eine inhibitorische Wirkung. Einzeln eingesetzt hatten die Mischungskomponenten auch in diesem Falle eine schlechtere Wirkung.

Beispiel 7

In zwei Sägewerken wurden im Tauchverfahren Versuche mit Bekämpfungsmittellösungen durchgeführt, welche 66,5 % Na-Salz der 2-Äthylhexansäure und entweder 33,5 % Dimethylkokosbenzylammoniumchlorid mit der Alkylkettenverteilung C₈ 7%, C₁₀ 7%, C₁₂ 50%, C₁₄ 21%, C₁₆ 9%, C₁₈ 6% (Lösung 1) oder 33,5 % Trimethylkokosammoniumchlorid mit der Alkylkettenverteilung C₈ 7%, C₁₀ 7%,

C_{12} 49%, C_{14} 22%, C_{16} 9%, C_{18} 6% (Lösung 2) enthielten. Pro Versuch wurden je 50 frische und getrocknete Bretter behandelt. Der pH-Wert der Tränkmittellösung war auf 9,3 eingestellt worden. In einem der Versuche wurde der Tränkmittellösung 1 % Borsäure zugesetzt um ihre Pufferkapazität zu erhöhen (Lösung 2^X). Die Bretter wurden im Zeitraum September - November zweieinhalb Monate im Freien gelagert und dann beurteilt. Nachstehend die Ergebnisse:

Holzschutzmittel	Konzentration %	Durchschnittlicher Verdorbenheitsgrad (0-4)			
		Sägewerk 1		Sägewerk 2	
		Frisch	Getrocknet	Frisch	Getrocknet
Lösung 1	2,5	0,62	0,04	0,14	0,02
Lösung 2	1,5	1,74	0,02	0,18	0,02
Lösung 2	2,5	0,24	0,00	0,10	0,00
Lösung 2 ^X	1,5 (mit 1% Borsäure)	0,42	0,02	0,00	0,02
Ein handelsübliches Holzschutzmittel	2,5	2,66	0,24	0,54	0,04
Bezugsprobe	-	3,22	0,16	2,90	0,04

Wie die Ergebnisse zeigen, hatten die Lösungen 1 und 2, deren Trockensubstanzgehalt 2,5 % betrug, eine recht gute Holzschutzwirkung, und die Wirkung der 1,5prozentigen Lösung 2 liess sich durch Zusatz von 1 % Borsäure (Lösung 2^X) beträchtlich verbessern. Auch ihr pH-Wert blieb stabil, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Holzschutzmittel	Konzentration %	pH-Wert vor der Tauchbehandlung	pH-Wert nach der Tauchbehandlung
Lösung 1	2,5	9,3	9,1
2	1,5	9,3	8,2
2	2,5	9,3	9,3
2 ^X	1,5	9,3	9,3

Patentansprüche

1. Bekämpfungsmittel-Mischung zum Schutz von Nutzholz, insbesondere von Schnittholz, gegen Bläuepilz- und Schimmelpilzbefall, dadurch gekennzeichnet, dass sie als synergistische Mischung Alkalimetallsalz irgendeiner biocide Wirkung aufweisenden organischen C-, H- und O-Atome enthaltenden Karboxylsäure und ein oder mehrere quaternäre zur Gruppe der Monoalkyltrimethyl-, Dialkyldimethyl- und Alkylaryldimethylammoniumchloride sowie der Alkyldipyriniumchloride gehörende Ammoniumsalze enthält, und dass in deren Molekül die Alkylgruppen 8-18 C-Atome enthalten.
2. Bekämpfungsmittel-Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der synergistischen Mischung enthaltene organische Säure von fungizider aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Karboxylsäure mit 6-12 C-Atomen gebildet wird.
3. Bekämpfungsmittel-Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der synergistischen Mischung enthaltene organische Säure von Acetosalizylsäure, Benzoesäure oder Sorbinsäure gebildet wird.
4. Bekämpfungsmittel-Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der synergistischen Mischung enthaltene verzweigte aliphatische Karboxylsäure von 2-Äthylhexansäure gebildet wird.
5. Bekämpfungsmittel-Mischung nach irgendeinem der obigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptkomponente der in der synergistischen Mischung enthaltenen quaternären Ammoniumsalze entweder Dodezylbenzyldimethylammoniumchlorid oder Tetradodezylbenzyldimethylammoniumchlorid ist.
6. Bekämpfungsmittel-Mischung nach irgendeinem der obigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptkomponente der in der synergistischen Mischung enthaltenen quaternären Ammoniumsalze Dodezyltrimethylammoniumchlorid ist.
7. Bekämpfungsmittel-Mischung nach irgendeinem der obigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptkomponente der in der synergistischen Mischung enthaltenen quaternären Ammoniumsalze Didezyldimethylammoniumchlorid ist.

8. Bekämpfungsmittel-Mischung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h gekennzeichnet, dass die die Schimmelpilzbekämpfungswirkung der synergistischen Mischung verstärkende Komponente Dialkyldimethylammoniumchlorid ist, in dessen Molekül eine C₈-C₁₈ Kohlenstoffkette aufweisende Alkylgruppen vorhanden sind, und in dem die Dodezylgruppe die Hauptkomponente bildet.

9. Bekämpfungsmittel-Mischung nach irgendeinem der obigen Ansprüche, d a d u r c h gekennzeichnet, dass die synergistische Mischung 15-67 Gewichtsprozent, vorzugsweise jedoch 33-67 Gewichtsprozent quaternäre Ammoniumsalze, bezogen auf die Gesamtstoffmenge, enthält.